

5. Кондратьев В. Н. Справочник. Константы скоростей газофазных реакций. М., изд. АН СССР, 1971. 351 с.
6. Об одном методе расчета кинетических зависимостей химических реакций, протекающих в плазменных струях (на примере конверсии метана в ацетилен). М., «Наука», 1965. 254 с. Авт.: В. Г. Меламед, Т. А. Мухтарова, Л. С. Полак и др.

Поступила 16 апреля 1973 г.

УДК 661.635,094.34

Н. И. ВОРОБЬЕВ, канд. техн. наук,  
 В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, д-р техн. наук,  
 В. Л. ШАДРУХИН, ст. инж.,  
 В. П. ТИТОВ, асп.

### О СИНТЕЗЕ ПИРОФОСФАТА ТИТАНА В УСЛОВИЯХ ДУГОВОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Фосфаты титана обладают комплексом свойств, позволяющих использовать их в различных отраслях техники [1-2].

Основные способы получения фосфатов титана сводятся к обработке свежесаженной двуокиси титана или его солей  $TiCl_4$ ,  $TiOSO_4$ , концентрированной фосфорной кислотой при повышенных температурах с последующей фильтрацией, промывкой, сушкой или прокаливанием образовавшихся соединений [3-5].

С целью упрощения технологии определенный интерес может представить более простой метод получения фосфата титана путем совместного окисления хлоридов фосфора и титана кислородом в газовой фазе.

Возможность реализации данного процессе предварительно исследована нами на лабораторной установке с трубчатым фарфоровым реактором, обогреваемым электропечью сопротивления. Исследования проведены в интервале температур 800—1100° С при молярном соотношении  $TiCl_4 : POCl_3 : O_2 = 1 : (1,07 - 6,06) : (1,2 - 12)$  и равном времени контакта.

На основании данных химического, ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов установлено, что при совместном окислении  $TiCl_4$  и  $POCl_3$  в качестве основного продукта получается пирофосфат титана по суммарной реакции



Степень совместного окисления хлоридов титана и фосфора определяли по количеству выделившегося хлора.

При 1000—1100° С, двойном избытке кислорода и времени пребывания реагентов в зоне реакции 24 сек последняя составила 95—98%.

В связи с тем, что фосфат титана может найти применение в лакокрасочной промышленности в качестве пигмента (белый), большое значение приобретает величина дисперсности продукта (процентное содержание частиц с размером менее 1 мк).

Экспериментальные данные показали, что предварительный нагрев исходных веществ значительно повышает дисперсность продукта. Так, подогрев  $TiCl_4$  и  $POCl_3$  до  $800-900^\circ C$  позволяет повысить дисперсность продукта с 11—15% до 75—85% при прочих постоянных параметрах процесса. Увеличение степени дисперсности фосфата титана с подогревом исходных веществ объясняется значительным возрастанием скорости реакции, и как следствие, уменьшением необходимого времени контактирования и увеличением числа зародышевых центров в единицу времени. Однако наряду с отмеченными положительными качествами предварительного подогрева реагентов возникают значительные трудности в подборе коррозионно-устойчивых материалов и в аппаратурном оформлении процесса.

Применение низкотемпературной плазмы упрощает вопрос о подборе коррозионно-устойчивых материалов, так как нагрев реагентов происходит непосредственно в плазменной струе, а также позволяет проводить плазменные химико-технологические процессы с высокой скоростью, что обеспечивает большую производительность процесса.

В данном случае целесообразно применение плазмохимического метода синтеза пирофосфата титана по выше указанной реакции.

Дальнейшие исследования процесса синтеза фосфата титана из соответствующего тетраоксида и хлорокси фосфора проводили в условиях низкотемпературной воздушной плазмы. Плазма генерировалась в дуговом плазмотропе с вихревой стабилизацией дуги и медными водоохлаждаемыми электродами.

Процесс проводился при следующих технологических параметрах:

1. Мощность на плазменном генераторе  $25 + 26$  квт.
2. Среднемассовая температура воздушной плазмы (определялась методом калориметрирования)  $4000 + 5000^\circ C$ .
3. Расход плазмообразующего газа  $100$  л/мин, т.е. при избытке кислорода по сравнению со стехиометрическим, равным 4,5.
4. Молярное соотношение  $TiCl_4$  и  $POCl_3$  составляло 1 : (2 : 3).
5. Массовые расходы  $TiCl_4$  и  $POCl_3$   $10 \div 15 - 15 \div 20$  г/мин соответственно.

Сущность рассматриваемого процесса в следующем. В прямоточный реактор с периодически чередующимися расширениями и сужениями (для улучшения условий смешения плазменной струи и реагентов), по каналу которого движется воздушная плазма, подают газообразные  $TiCl_4$  и  $POCl_3$ . Хлориды титана и фосфора на испарителей подаются раздельно. Ввиду того, что  $TiCl_4$  окисляется с меньшей скоростью, чем  $POCl_3$ , точки ввода хлоридов в

реакционную зону были смещены по направлению движения плазменной струи таким образом, чтобы время пребывания  $TiCl_4$  в зоне высоких температур было больше, чем  $POCl_3$ .

Мелкодисперсные продукты реакции отделялись от газового потока в кварцевой осадительной камере, а газообразные поступали в систему поглощения.

Полученный продукт отмывали от свободной пятиокиси фосфора, после чего анализировали на содержание  $TiO_2$  и  $P_2O_5$  [6].

Идентичность данных, полученных методами химического, рентгенофазового, а также ИК-спектроскопического анализов с литературными свидетельствует, что основным продуктом плазмохимического синтеза является пирофосфат титана.

Дисперсность полученных продуктов составляет 90—95%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Haggison D. E., Hummel F. A. Реакции в системе  $TiO_2 \rightarrow P_2O_5$ . — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, vol. 42, p. 487—490.
2. Мерли Ричард Дункан. Бритиш Титан Продакс Компани Лимитед (Англия). Пат. СССР, кл. 12П, 23/00. (СО1 д), № 207825, заяв. 19. 03. 63, опубл. 23. 02. 68.
3. Steger E., Leukroth G. Спектроскопические исследования конденсированных фосфатов и фосфорных кислот. VII. О кубических пирофосфатах. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1960, Bd. 303, S. 169—176.
4. Невская Ю. А., Нурмакова А. К., Сумарокова Т. К. О взаимодействии  $TiCl_4$ ,  $SuCl_4$ ,  $SbCl_4$  с ортофосфорной кислотой. — *Изв. АН Каз. ССР, серия хим.*, 1968, № 2, с. 20—25.
5. Фосфаты четырехвалентных элементов. М., «Наука», 1972, 94 с. Авт.: И. В. Тананаяев, И. А. Розанов, К. А. Авдеевская и др.
6. Спицин В. И., Ипполитова Е. А. Исследование фосфатов титана. — *Ж. анал. хим.*, 1951, т. 6, вып. 1, с. 5—11.

Поступила 17 марта 1973 г.

УДК 661.631

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, д-р. техн. наук,  
А. А. ЧЕЛНОКОВ, канд. техн. наук,  
М. Т. СОКОЛОВ, мл. науч. сотр.,  
В. В. СМЕРНОВА, мл. науч. сотр.

#### СИНТЕЗ ФОСФАТОВ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Повышенный интерес, проявляемый в последнее время к фосфатам, вызван тем, что благодаря широкому комплексу свойств, они могут быть с успехом применены в различных областях народного хозяйства. Хорошо известно применение фосфатов как катализаторов в органическом синтезе [1]. Известно также их использование в качестве ионнообменников, наполнителей, пигментов [2,